

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3339625 C2

⑤ Int. Cl. 5:  
C23 C 16/44

⑳ Aktenzeichen: P 33 39 625.6-45  
㉑ Anmeldetag: 2. 11. 83  
㉒ Offenlegungstag: 9. 5. 85  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 31. 1. 91

DE 3339625 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:  
Philips Patentverwaltung GmbH, 2000 Hamburg, DE

㉕ Erfinder:  
Gärtner, Georg, Dr., 5100 Aachen, DE; Grosche,  
Helmut, 5190 Stolberg, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE 31 36 895 A1

㉗ Vorrichtung zum Anreichern eines Trägergases mit dem Dampf eines wenig flüchtigen Stoffes

DE 3339625 C2

BEST AVAILABLE COPY

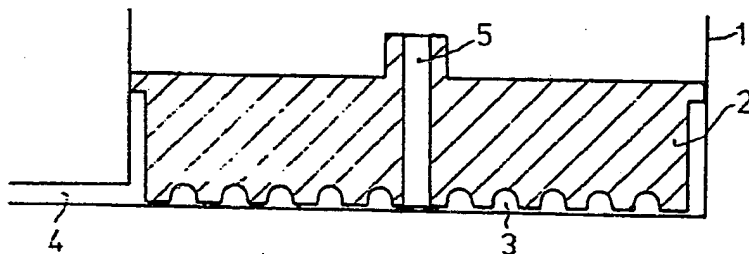


Fig.1

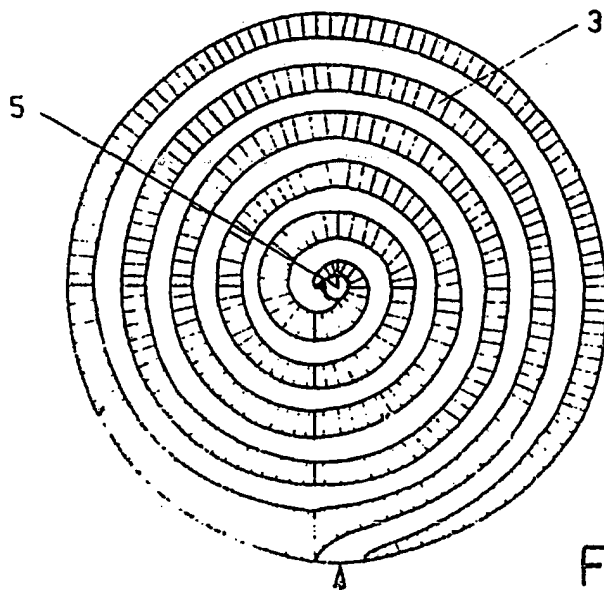


Fig.2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Anreichern eines Trägergases oder Trägergasgemisches mit dem Dampf oder den Dämpfen eines wenig flüchtigen, in Form kleiner fester Teilchen vorliegenden Stoffes oder Stoffgemisches, mit einem Gefäß mit einem beheizbaren Innenraum zur Aufnahme des Stoffes oder Stoffgemisches, der mit einer Zuleitung für das Trägergas und einer Ableitung für das angereicherte Trägergas versehen ist, wobei die Leitungen derart in den Innenraum münden, daß das Trägergas bei Betrieb der Vorrichtung durch den Stoff oder das Stoffgemisch hindurchströmt.

Eine derartige Vorrichtung ist aus der DE-OS 31 36 895 bekannt. Die bekannte Vorrichtung besteht aus einem verdampfergefäß mit Deckel. Innerhalb des Verdampfergefäßes befindet sich ein Sieb, auf dem beim Betrieb der Vorrichtung ein pulverförmiger Ausgangsstoff liegt. Unterhalb des Siebes bzw. in dessen Bereich ist im Verdampfergefäß ein Heizelement angeordnet. Von einem Trägergas-Vorratsbehälter führt eine Zuleitung zum Verdampfergefäß, in das die Zuleitung unterhalb des Siebes mündet. Vom Innenraum des Verdampfergefäßes oberhalb des Siebes führt eine Dampf-Ableitung zu einem Reaktor, in dem eine reaktive Abscheidung aus der Gasphase stattfindet, in dem also ein CVD-Verfahren durchgeführt wird. Die Untersuchungen, die zur Erfindung geführt haben, befaßten sich mit der Anreicherung von Trägergasen mit Gasen für die reaktive Abscheidung insbesondere von Seltenerdmetallen (III B-Metallen) bzw. Seltenelementverbindungen (III B-Verbindungen), speziell von Thorium und Thoriumverbindungen, aus der Gasphase. Da sie entsprechenden Ausgangsverbindungen für das CVD-Verfahren in der Regel als metallorganische Verbindungen bei Zimmertemperatur pulverförmig vorliegen — nur solche sind bei leichtem Erhitzen schon etwas flüchtig —, wird die Ausgangsverbindung mit einem Trägergas zu einer Substratoberfläche transportiert, auf der Schichten abgeschieden werden sollen. Das Trägergas vorzugsweise ein Edelgas, insbesondere Argon, durchströmt einen Sättiger, der mit der pulverförmigen Ausgangsverbindung gefüllt ist und auf eine geeignete Temperatur aufgeheizt ist.

Die aus der DE-OS 31 36 895 bekannte Vorrichtung hat den Nachteil, daß sie nur einen kurzen Durchströmungsweg des Gases durch das gasbildende Material aufweist. Die Ausbeute an Reaktionsgas für das CVD-Verfahren bzw. dessen Konzentration im Gasstrom sind dementsprechend niedrig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung der eingangs genannten Art, insbesondere einen Sättiger, zu schaffen, die bzw. der einen langen Durchströmungsweg aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Gefäß einen herausnehmbaren, genau passenden Metallkörper enthält, daß in mindestens eine Außenwandung des Metallkörpers mindestens eine Rille eingearbeitet ist und daß diese Außenwandung mit einer Innenwandung des Gefäßes derart in Berührung steht, daß die Rille den genannten Innenraum bildet.

Um einen möglichst langen Durchströmungsweg zu erreichen, muß die Rille möglichst lang sein. Hierfür ist es zweckmäßig, daß die Rille spiralförmig oder zickzackförmig, mäanderförmig gewunden ist.

Die Außenwandung des Metallkörpers, in die die Rille eingearbeitet ist, steht vorzugsweise mit dem Boden

des Gefäßes in Berührung. Hieraus ergibt sich, daß die Rille vorzugsweise in die Unterseite des Metallkörpers eingearbeitet ist. Es ist aber auch möglich, die Rille in die Seitenwände des Metallkörpers einzuarbeiten.

Um zu verhindern, daß Teilchen des Stoffes oder Stoffgemisches vom Trägergas mitgerissen werden, ist es zweckmäßig, zwischen der Gasableitung und dem Innenraum einen gasdurchlässigen Körper anzuordnen.

Die Vorrichtung nach der Erfindung hat den Vorteil, daß sie sich auf einfache Weise mit dem feinteiligen dampfbildenden Stoff oder Stoffgemisch, z.B. einem Pulver, füllen läßt. Beispielsweise wird zum Füllen eines erfindungsgemäßen Sättigers die in die Unterseite eines Kupferblocks eingearbeitete Rille bis zum Boden einer mit dem Pulver gerade ausreichend gefüllten Wanne oder Pfanne aus V2A-Edelstahl eingedrückt. Die so gefüllte Rille wird bei Betrieb vom Trägergas durchströmt.

Eine spiralförmige Ausbildung der Rille hat den zusätzlichen Vorteil, daß vermittels einer Drehbewegung in Spiralaussenrichtung eine dichte Füllung der Rillen mit dem Pulver erreicht wird und zugleich der Bodenkontakt der Aufsatzflächen recht gut wird.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist der, daß sich ihre Teile nach Herausnahme des Metallkörpers leicht reinigen lassen.

Einige Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in einer Zeichnung dargestellt und werden im folgenden näher erläutert. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 einen Sättiger im Schnitt,

Fig. 2 einen herausnehmbaren Metallkörper (Metalleinsatz) mit spiralförmiger Rille und

Fig. 3 einen herausnehmbaren Metallkörper (Metalleinsatz) mit mäanderförmiger Rille.

Die zeitliche Abfolge der Inbetriebnahme des Sättigers nach Fig. 1 verläuft folgendermaßen: Zuerst wird in eine Pfanne 1 aus Edelstahl feines gasbildendes Pulver eingefüllt. Anschließend wird ein genau passender Kupferblock 2 mit einer in dessen Unterseite eingearbeiteten Spiralnute oder Spirallrille 3 fest auf das Pulver aufgedrückt, und zwar mit einer Drehbewegung entgegen der späteren Strömungsrichtung, und passend zum Trägergaseinlaß 4 mit einem Stift (nicht dargestellt) verankert. Der Gasaustritt 5 liegt in der Mitte des Kupferblocks und enthält ein Maschengitter und davorgestopfte  $Al_2O_3$ -Wolle. Dieses kombinierte Sieb soll einen Austritt des Pulvers verhindern.

Über dem Kupferblock 2 kann noch ein weiterer Kupfereinsatz, z.B. ein Hohlzylinder mit Abschluß und Austrittsöffnung (nicht dargestellt), eingesetzt und mit einem Bajonettverschluß mit festem Andruck auf dem Sättigerblock festgeklemt werden. Der Raum zwischen Kupfereinsatz und Sättigerblock stellt dann eine Mischkammer für weitere CVD-Ausgangsgase dar. Über deren Austrittsdüse kann dann das zu beschichtende Substrat in einem Reaktor angeordnet werden (nicht dargestellt).

In Fig. 2 ist ein Metallkörper 2 mit spiralförmiger Rille 3 und in Fig. 3 ein Metallkörper 2 mit mäanderförmiger Rille 3 dargestellt, wobei der Trägergaseinlaß mit 4 und der Gasaustritt mit 5 bezeichnet sind.

Die Außenwände von Sättiger und Reaktor bestehen aus V2A-Edelstahl und sind hochvakuumdicht ausgeführt. Sie befinden sich in einem Ofen mit getrennter Heizung für den Sättiger und für den Reaktor und die Mischkammer. Letztere befinden sich bei Betrieb auf etwas höherer Temperatur als der Sättiger, um einen Wandniederschlag der III B-Ausgangsverbindung zu vermeiden. Nach einer Reihe von Beschichtungen ist in

der Regel eine Reinigung der Sättigeranordnung und ein erneutes Füllen mit der Ausgangsverbindung notwendig, da viele der verwendeten pulverförmigen metallorganischen Ausgangsverbindungen in der Nähe des Schmelzpunktes schon zu dissoziieren beginnen, aber gerade dort auch den höchsten auf die Dauer realisierbaren Dampfdruck aufweisen. Außerdem kann eine sukzessive Zersetzung durch Kontakt mit den beim CVD-Verfahren entstehenden aggressiven Verbindungen (z.B.  $WF_6$  und  $HF$ ) verursacht werden.

Die gesamte Anordnung kann zu Reinigungszwecken mit wenigen Handgriffen auseinandergenommen und mittels einer Bürste in verdünnten Lösungen von Detergentien gereinigt werden, mit anschließendem Nachspülen mit Wasser und Äthanol.

Bei der Anwendung des Sättigers wurden als pulverförmige Ausgangsverbindungen Thoriumacetylacetonat ( $Th(AA)_4$ ) bzw. Thoriumtrifluoracetylacetonat ( $Th(3FAA)_4$ ) und als Trägergas Argon verwendet. Die Sättigertemperatur betrug bei der Füllung mit  $Th(AA)_4$   $160^\circ C \pm 5^\circ C$  bzw. 100 bis  $120^\circ C$  bei  $Th(3FAA)_4$ -Füllung; die Reaktortemperatur lag  $20^\circ C$  über der Sättigungstemperatur. Als Abscheidungsgeschwindigkeiten für die Thorium enthaltenden Schichten wurden etwa 0,1 bis  $0,4 \mu m/min$  erzielt, die bei  $Th(AA)_4$  bei der jeweils dritten Beschichtung stark abnahmen und bei  $Th(3FAA)_4$  etwa 6 Beschichtungen lang realisiert werden konnten, wobei die Dauer einer Beschichtung höchstens 4 Stunden betrug.

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Anreichern eines Trägergases oder Trägergasgemisches mit dem Dampf oder den Dämpfen eines wenig flüchtigen, in Form kleiner fester Teilchen vorliegenden Stoffes oder Stoffgemisches, mit einem Gefäß mit einem beheizbaren Innenraum zur Aufnahme des Stoffes oder Stoffgemisches, der mit einer Zuleitung für das Trägergas und einer Ableitung für das angereicherte Trägergas versehen ist, wobei die Leitungen derart in den Innenraum münden, daß das Trägergas bei Betrieb der Vorrichtung durch den Stoff oder das Stoffgemisch hindurchströmt, dadurch gekennzeichnet, daß das Gefäß (1) einen herausnehmbaren, genau passenden Metallkörper (2) enthält, daß in mindestens eine Außenwandung des Metallkörpers eine Rille (3) eingearbeitet ist und daß diese Außenwandung mit einer Innenwandung des Gefäßes derart in Berührung steht, daß die Rille den genannten Innenraum bildet.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rille (3) spiralförmig oder zickzackförmig oder mäanderförmig gewunden ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenwandung des Metallkörpers (2), in die die Rille (3) eingearbeitet ist, mit dem Boden des Gefäßes (1) in Berührung steht.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Gasableitung (5) und dem Innenraum (3) ein gasdurchlässiger Körper angeordnet ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

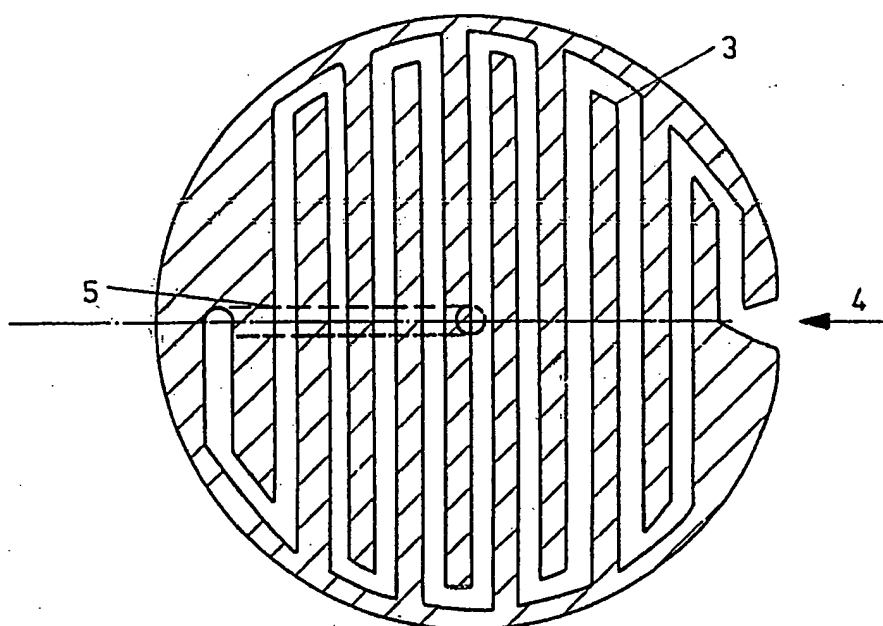


Fig.3